

Dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, a process for the preparation of these dispersions, and coating compositions containing these dispersions

Patent Number: US4945128

Publication date: 1990-07-31

Inventor(s): HILLE HANS-DIETER (DE); MULLER HORST (DE); DOBBELSTEIN ARNOLD (DE)

Applicant(s):: BASF LACKE & FARBEN (DE)

Requested Patent: EP0234361, B1, B2

Application Number: US19880267126 19880826

Priority Number(s): DE19863606512 19860228

IPC Classification: C08G18/42 ; C08L75/06

EC Classification: C08G18/08B6, C08G18/42F, C08G18/75B6C3

Equivalents: BR8707620, CA1299309, DE3606512, EP0294376 (WO8705305), ES2014260T, JP1501869T, JP2697737B2, WO8705305

Abstract

PCT No. PCT/EP87/00056 Sec. 371 Date Aug. 26, 1988 Sec. 102(e) Date Aug. 26, 1988 PCT Filed Feb. 6, 1987 PCT Pub. No. WO87/05305 PCT Pub. Date Sep. 11, 1987. Dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, a process for the preparation of these dispersions, and coating compositions containing these dispersions. The invention relates to dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, which have been prepared: (1) by dispersing a mixture of the components (A) and (B) in an aqueous medium, the component (A) being composed of one or more polyester-polyols containing at least 2 hydroxyl groups, and the component (B) being composed of one or more polyisocyanate compounds, and the component (A) having available a number of ionic groups, preferably carboxylate groups, sufficient to form a stable dispersion, and at least one part of the components (A) and/or (B) containing more than 2 hydroxyl or isocyanate, respectively, groups per molecule and (2) by subsequently heating the dispersion thus obtained to a temperature sufficiently high for the components (A) and (B) to react to form crosslinked polymer micro-particles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 234 361
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 87101620.0

⑮ Int. Cl.³: C 08 G 18/08

⑭ Anmeldetag: 06.02.87

C 08 G 18/42, C 08 G 18/75
C 09 D 3/72

⑯ Priorität: 28.02.86 DE 3606512

⑰ Anmelder: BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft
Max-Winkelmann-Strasse 80
D-4400 Münster(DE)

⑱ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.87 Patentblatt 87/36

⑲ Erfinder: Hille, Hans-Dieter
In der Schlade 24
D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)

⑳ Benannte Vertragsstaaten:
ES

⑳ Erfinder: Müller, Horst
Pilzweg 10
D-5000 Köln 80(DE)

⑳ Erfinder: Dobbelstein, Arnold
Emil-Nolde-Weg 95
D-4400 Münster(DE)

④ Dispersions von vernetzten Polymermikroteilchen in wässrigen Medien, Verfahren zur Herstellung dieser Dispersions und Beschichtungszusammensetzungen, die diese Dispersions enthalten.

⑤ Die Erfindung betrifft Dispersions von vernetzten Polymermikroteilchen in wässrigen Medien, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie hergestellt worden sind, indem (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wässrigen Medium dispergiert worden ist, wobei die Komponente (A) aus einem oder mehreren Polyesterpolyol(en), die mindestens 2 Hydroxylgruppen enthalten, und die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindung(en) besteht und wobei die Komponente (A) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden sind.

A1
361

234
0

EP

5 BASF Lacke+Farben AG, Münster

10 Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in
wässrigen Medien, Verfahren zur Herstellung dieser Dis-
persionen und Beschichtungszusammensetzungen, die diese
Dispersionen enthalten

Die Erfindung betrifft Dispersionen von vernetzten Polymer-
mikroteilchen in wässrigen Medien.

15 Es ist ein erklärt Ziel der Lackhersteller, den Anteil
an organischen Lösungsmitteln in Beschichtungszusammenset-
zungen so weit wie möglich herabzusetzen.

20 Ein Weg zur Erreichung dieses Ziels besteht in der
Entwicklung von wasserverdünnbaren Beschichtungszusammen-
setzungen.

25 Insbesondere auf dem Gebiet der Automobilakkierung,
aber auch in anderen Bereichen, besteht ein großes Interes-
se an wässrigen Lacksystemen.

30 In der Automobilakkierung haben sich Mehrschichtakkie-
rungen des "Basecoat-Clearcoat"-Typs vor allem für Metall-
effektlakkierungen weitgehend durchgesetzt.

35 "Basecoat-Clearcoat"-Lakkierungen werden hergestellt,
indem nach Vorlakkierung eines pigmentierten Basislackes
und kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (Naß-in-naß-
Verfahren) ein Klarlack überlackiert wird und anschließend
Basislack und Klarlack zusammen eingearbeitet werden.

1 Es hat nicht an Versuchen gefehlt, zumindest die Basis-
schichten dieser Zweischichtsysteme aus wäßrigen Überzugs-
zusammensetzungen herzustellen.

5 Die Überzugsmittel zur Herstellung dieser Basisschichten
müssen nach dem heute üblichen rationellen "Naß-in-naß"-
Verfahren verarbeitbar sein, d.h. sie müssen nach einer
möglichst kurzen Vortrocknungszeit ohne Einbrennschritt
mit einer (transparenten) Deckschicht überlackiert werden
10 können, ohne störende Anlöseerscheinungen und "strike in"-
Phänomene zu zeigen.

Bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für Basisschichten
von Metalleffektlacken müssen außerdem noch weitere
15 Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entschei-
dend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen
im Lackfilm ab. Ein im "Naß-in-naß"-Verfahren verarbeit-
barer Metalleffekt-Basislack muß demnach Lackfilme liefern,
in denen die Metallpigmente nach der Applikation in
20 einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und
in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird,
daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht
gestört werden kann.

25 Die Ersetzung der in den konventionellen Lacksystemen
eingesetzten organischen Lösungsmittel zieht eine Reihe
von Problemen nach sich.

So ist zum Beispiel die Rheologie (Viskositätsverlauf
30 während der Applikation, Pseudoplastizität, Thixotropie,
Verlauf und Ablaufeigenschaften) konventioneller Lack-
systeme mit relativ einfachen Mitteln über das Abdunstver-
halten der verwendeten organischen Lösungsmittel bzw.
Lösungsmittelgemische gezielt zu steuern. Diese Möglich-
35 keiten können bei wäßrigen Systemen nur in sehr einge-
schränktem Umfang bzw. gar nicht genutzt werden.

1

Nun ist aber gerade bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Mehrschichtlackierungen, insbesondere Metalleffekt-lackierungen, eine Steuerung der rheologischen Eigenschaften der eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen von äußerst großer Wichtigkeit.

So wirkt sich z.B. ein schneller Viskositätsanstieg nach der Applikation sehr günstig auf die Orientierung und Fixierung der Metallpigmentteilchen in Metalleffekt-Basislacken aus.

Aber auch bei anderen Beschichtungsverfahren - insbesondere bei durch Spritzapplikation aufgetragenen Überzügen - hängt die Qualität der erhaltenen Beschichtungen in starkem Maße von den rheologischen Eigenschaften der verwendeten Beschichtungszusammensetzungen ab.

Es ist bekannt, daß die rheologischen Eigenschaften von wässrigen Beschichtungszusammensetzungen durch Zugabe von vernetzten Polymermikroteilchen beeinflußt werden können.

Weiter ist bekannt, daß bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben erwähnten störenden Anlöseerscheinungen und strike-in-Phänomene zurückgedrängt werden, wenn Basisbeschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden, die vernetzte Polymermikroteilchen enthalten.

So wird in der EP 38 127 ein Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge des Basecoat-Clearcoat-Typs offenbart, bei dem wässrige Basisbeschichtungszusammensetzungen verwendet werden, die stabil dispergierte, vernetzte Polymermikroteilchen enthalten und einen pseudoplastischen oder thixotropen Charakter aufweisen.

1 Bei der Inkorporation von vernetzten Polymermikroteilchen in Beschichtungszusammensetzungen kann es zu Störungen kommen, die auf Unverträglichkeiten zwischen den Mikro-
5 teilchen und anderen Lackbestandteilen, insbesondere zwischen Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkomponenten zurückzuführen sind.

Wenn z.B. der Brechungsindex der vernetzten Polymermikro-
10 teilchen nicht sorgfältig auf den Brechungsindex der übrigen Bindemittelbestandteile abgestimmt wird, dann kommt es von infolge von Lichtstreueffekten zur Bildung von trüben Lackfilmen.

15 Untersuchungen haben gezeigt, daß wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten, sehr vorteilhafte Eigenschaften aufweisen und insbesondere für einen Einsatz als Basisbeschichtungszusammensetzungen in Zweischichtmetalleffektlackierungen des Basecoat-Clearcoat-Typs gut geeignet sind (vgl. z.B. US-PS-4,558,090).

25 Wenn in solche Beschichtungszusammensetzungen die in der EP 38127 als besonders geeignet herausgehobenen Mikroteilchen aus vernetzten Acrylpolymeren eingearbeitet werden, dann werden oft auf Unverträglichkeiten zwischen den Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkomponenten zurückzuführende Störungen, insbesondere Trübungserscheinungen in den erhaltenen Lackierungen beobachtet.

30 In der EP 38127 wird darauf hingewiesen, daß die vernetzten Polymermikroteilchen auch aus vernetzten Polykondensaten, wie z.B. vernetzten Polyester mikrogelteilchen bestehen können. Es wird aber auch bemerkt, daß es Schwierigkeiten bereiten kann, wirklich vernetzte Polykondensate, wie z.B. Polyester, herzustellen.

1

In der in der EP 38127 zitierten GB 1403794 wird ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen von Polymermikroteilchen in organischen Lösungsmitteln beschrieben, das sowohl auf Polymere, die über Polyadditions-, als auch auf Polymere, die über Polykondensationsreaktionen gewonnen werden, anwendbar sein soll.

Dieses Verfahren kann aber nur in den Fällen angewandt werden, in denen eines der Monomere bei der Polymerisationstemperatur fest und in dem organischen Reaktionsmedium schwer löslich ist und die eventuell noch vorhandenen übrigen Monomere in dem organischen Reaktionsmedium merklich löslich sind.

15

Im ersten Schritt des in der GB 1403794 offenbarten Verfahrens wird das feste, schwer lösliche Monomer mit Hilfe von Mahlprozessen in dem organischen Reaktionsmedium, das ein geeignetes Stabilisierungsmittel enthält, dispergiert. Dann wird die Dispersion, die gegebenenfalls noch weitere Monomere enthält, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt. Die Polymerisation muß in Gegenwart eines das entstehende Polymer stabilisierenden Stabilisators durchgeführt werden.

25

Das in der GB 1403794 beschriebene Verfahren ist aus einer Reihe von Gründen für eine Synthese von vernetzten Polymermikrogelteilchen, die mit Aussicht auf Erfolg in wässrigen Systemen anstelle von vernetzten Acrylpolymermikroteilchen eingesetzt werden könnten, nicht geeignet:

35

1) Das Verfahren ist äußerst aufwendig und liefert zunächst nur Dispersionen in organischen Medien, die nachträglich in wässrige Dispersionen überführt werden müssen.

2) Die Monomerenauswahl ist durch die Bedingungen hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit sehr stark

1

eingeschränkt, und eine gezielte Synthese einer großen Palette von "maßgeschneiderten" Polymermikrogelteilchen ist nicht möglich.

5

3) Nach dem in der GB 1403794 beschriebenen Verfahren können keine wäßrigen Dispersionen von vernetzten Polymermikrogelteilchen mit einem Durchmesser, der unter einem Mikrometer liegt, hergestellt werden.

10

(Wäßrige Dispersionen, die Teilchen mit einem Durchmesser von über 1, um enthalten, zeigen Sedimentationsscheinungen und sind als Rheologiehilfsmittel im allgemeinen unbrauchbar und können zu Störungen im fertigen Lackfilm führen.)

15

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabenstellung bestand demnach darin, Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien herzustellen, mit deren Hilfe die rheologischen Eigenschaften von wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen beeinflußbar sind, die als Bestandteile in Basisbeschichtungszusammensetzungen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben erläuterten positiven Wirkungen zeigen und die mit möglichst wenig Aufwand insbesondere auf wäßrige Beschichtungszusammensetzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten, optimal abgestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Dispersionen hergestellt worden sind, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei

35 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyol(en) und

1

- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindung (en)

5

besteht und wobei die Komponente (A) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponente (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl-

10

bzw. Isocyanatgruppen pro

Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden sind.

15

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen können die rheologischen Eigenschaften wässriger Beschichtzungszusammensetzungen gezielt beeinflußt werden.

20

Für eine befriedigende Lösung der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgabenstellung ist es erforderlich, daß der Durchmesser der in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenen vernetzten Polymermikroteilchen unter einem Mikrometer, bevorzugt zwischen 0,05 bis 25 0,2 μm liegt.

30

Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen ist darin zu sehen, daß die Teilchengröße der vernetzten Polymermikroteilchen mit einfachen Mitteln (z.B. über die Menge der in der Ausgangskomponente (A) enthaltenen ionischen Gruppen) gesteuert werden kann und daß mühelos vernetzte Teilchen mit einem Durchmesser unter 1 μm , bevorzugt 0,05 bis 0,2 μm , erhalten werden können.

35

1 Daneben kann aber auch das Quellverhalten der vernetzten Teilchen auf einfache Weise innerhalb eines großen Rahmens gezielt beeinflußt werden.

5 Während bei den Polymermikroteilchen auf Basis von Vinylmonomeren im wesentlichen immer nur eine Modifizierung der Polymerseitenketten möglich ist, kann bei den erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen die Netzwerkstruktur 10 der Teilchen durch gezielten Einbau bestimmter Kettensegmente beeinflußt werden.

15 Es ist bekannt, daß das Fließverhalten von wäßrigen Dispersionen u.a. stark von der Größe und dem Quellverhalten der in den Dispersionen enthaltenen Teilchen abhängig ist.

20 Eine innerhalb eines breiten Rahmens mit einfachen Mitteln durchführbare, gezielte Beeinflussung dieser beiden Parameter ist bei den zum Stand der Technik gehörenden 25 wäßrigen Dispersionen, insbesondere Dispersionen auf Basis von Acrylpolymeren, nicht möglich.

30 Da die in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenen Polymermikroteilchen in ihrer chemischen Zusammensetzung innerhalb eines überaus großen Rahmens auf einfache Weise varierbar sind, können die erfindungsgemäßen Dispersionen mit einfachen Mitteln optimal auf die in den Beschichtungszusammensetzungen sonst noch enthaltenen Bindemittelkomponenten abgestimmt werden.

35 So lassen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen zu wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen verarbeiten, aus denen vor allem in den Fällen, in denen Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten sind, Beschichtungen herstellbar sind, die ausgezeichnete optische Eigenschaften und keinerlei Trübungen aufweisen.

1

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen in Basisbeschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von im Naß-in-naß-Verfahren applizierten Mehrschichtüberzügen des Basecoat-Clearcoat-Typs – insbesondere von Metalleffektlackierungen – werden ausgezeichnete Mehrschichtlackierungen erhalten, die keinerlei strike-in- und im Fall von Metalliclackierungen auch keine Wolkenbildungssphänomene und einen ausgezeichneten Metalleffekt zeigen.

10

Die besten Ergebnisse werden auch hier mit Beschichtungszusammensetzungen erzielt, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemittelkomponenten enthalten.

15

Es können aber auch mit anderen Bindemittelsystemen Ergebnisse erzielt werden, die oft besser sind als die, die mit Mikroteilchen auf Basis von Acrylpolymeren als einzige Mikroteilchenkomponente erzielbar sind.

20

In manchen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen Mikroteilchen aus Acrylpolymeren zuzumischen.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der oben diskutierten Dispersionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dispersionen hergestellt werden, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wässrigen Medium dispergiert wird, wobei

30 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen und

- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen besteht

35 und

wobei die Komponente (A) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende Anzahl

1

ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponente (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanatgruppen 5 pro Molekül enthält und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.

10 In "Aqueous Dispersions of Crosslinked Polyurethanes"

(Tirpak & Markusch, Proc. 12th Waterborne and Higher Solids Coatings Symp., New Orleans 1985, 159-73) (1) wird eine Übersicht über die gebräuchlichen Techniken zur Herstellung von wässrigen, unter anderem auch für Beschichtungszwecke einsetzbaren Polyurethandispersionen gegeben.

15

Weiter wird in (1) unter Bezugnahme auf die US-PS-3,870,684 von Versuchen zur Herstellung von Dispersionen vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen 20 in einem wässrigen Medium berichtet, bei denen in wässriger Phase dispergierte, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Polyurethanionomere mit Polyaminen vernetzt werden. Dieses Verfahren ist auf die Verwendung von Polyaminen als Vernetzungsmittel beschränkt und ermöglicht nur 25 die Herstellung von instabilen, sedimentierenden, redispergierbaren wässrigen Dispersionen, die aus Teilchen mit einem Durchmesser von 1 bis 1000 μm bestehen.

30

Die US 3,870,684 enthält keinerlei Hinweise darauf, daß die dort offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel im oben diskutierten Sinn in wässrigen Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar sind.

35

Nach jem erfundungsgewäßen Verfahren werden dagegen stabile wässrige Dispersionen erhalten, die vernetzte Polymermikroteilchen enthalten, deren Durchmesser unter 1 μm , bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2 μm liegt.

- 1 Es ist selbstverständlich auch möglich, nach dem erfundsgemäßen Verfahren Polymermikroteilchen herzustellen, deren Durchmesser über 1,um liegt.
- 5 Nach (1) soll das in der US-PS-3,870,684 beschriebene Verfahren zu stabilen wäßrigen Dispersionen mit ausgezeichneten Filmbildungseigenschaften führen, wenn die endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanionomere durch Einführung von Polyoxyethylenblöcken modifiziert 10 worden sind (vgl. US-PS-4,408,008).

Aber auch dieses Verfahren erlaubt nur in Ausnahmefällen eine reproduzierbare, kontrollierte Synthese von vernetzten Polymermikroteilchen, deren Durchmesser unter 1,um liegt, und der Fachmann ist auch hier bei der Auswahl 15 des Polyurethanionomers, das ja zwingend Polyoxyethyleneinheiten enthalten muß, eingeschränkt, wodurch die Möglichkeiten einer gezielten Anpassung der Polymermikroteilchen an das übrige Bindemittelsystem extrem eingeschränkt 20 werden.

Die US-PS-4,293,679 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen, bei dem ein hydrophiles, 25 freie Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer, das aus einem mindestens zu 40 Gew.% aus Ethylenoxideinheiten bestehenden Polyol und einer Polyisocyanatverbindung hergestellt worden ist, in einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel gelöst und anschließend unter Röhren 30 mit Wasser in großem Überschuß umgesetzt wird.

Bei diesem Verfahren hängt die Größe der entstehenden Teilchen ganz wesentlich von der Viskosität der Präpolymerlösung, der Rührgeschwindigkeit und dem Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen ab. 35

1

Zur Herstellung von Teilchen mit einem Durchmesser 1, um müssen relativ niedrig viskose Präpolymerlösungen mit hochleistungsfähigen Schnellrührern und unter Zusatz 5 von oberflächenaktiven Substanzen verarbeitet werden.

Diese Verfahrensbedingungen bringen große Nachteile mit sich.

10 Es treten Probleme mit der Reproduzierbarkeit auf; die Verwendung von Schnellrührern ist mit großem technischen Aufwand verbunden, und der Zusatz von oberflächenaktiven Verbindungen beeinträchtigt die erzielbare Qualität der Beschichtungen.

15

Ein weiterer gravierender Nachteil des in der US-PS-4,293,679 offenbarten Verfahrens ist der, daß die einsetzbaren Präpolymere auf Substanzen beschränkt sind, die zu mindestens 40 Gew.% aus Ethylenoxideinheiten bestehen und einen stark hydrophilen Charakter haben.

20

Damit ist es dem Fachmann nicht mehr möglich, maßgeschneiderte Mikrogele darzustellen, weil er in der Wahl der Ausgangsverbindungen in einem hohen Maß festgelegt ist.

25

Außerdem führt der hohe Anteil an hydrophilen Molekülgruppierungen zu feuchtigkeitsempfindlichen Filmen.

30

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß auch in den beiden US-Patentschriften US-4,408,008 und US-4,293,679 keinerlei Hinweise darauf zu finden sind, daß die dort offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel im oben diskutierten Sinn in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen einsetzbar sind.

35

Im folgenden sollen die erfindungsgemäßen Dispersionen und das Verfahren zu ihrer Herstellung näher erläutert werden:

- 1 Der erste Schritt zur Herstellung der erfundungsgemäßen Dispersionen besteht in der Bereitstellung einer Mischung aus den Komponenten (A) und (B), wobei darauf zu achten ist, daß die Komponente (A) über eine
- 5 zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und daß wenigstens ein Teil der Komponente (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. Isocyanatgruppen pro Molekül enthält.
- 10 Unter dem Begriff "stabile Dispersion" sind Dispersionen gemeint, in denen die dispergierten Teilchen erst nach der Applikation und der Abgabe des Dispergiermediums koagulieren.
- 15 In manchen Fällen kann es nützlich sein, außer ionischen Gruppen weitere stabilisierende Gruppen, wie z.B. Polyoxyalkylengruppen, in die Komponente (A) zu inkorporieren.
- 20 Es kann sowohl anionisch als auch kationisch stabilisiert werden, wobei die anionische Stabilisierung, bevorzugt über Carboxylatgruppen, bevorzugt ist.

25

30

35

- 1 Die Ermittlung der für die Bildung einer stabilen Dispersion optimalen Konzentration an ionischen Gruppen in der Komponente (A) ist vom Durchschnittsfachmann mit Hilfe einfacher Routineuntersuchungen durchführbar. Die zur
- 5 Bildung einer stabilen Dispersion in der Regel notwendige Konzentration an ionischen Gruppen liegt zwischen 0,01 bis 2 Milliäquivalenten pro Gramm Komponente (A).

Die gegebenenfalls notwendige Neutralisierung von zur

- 10 Salzbildung befähigten Gruppen mit Hilfe von Basen bzw. Säuren erfolgt vorzugsweise kurz vor der Dispergierung bzw. während der Dispergierung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches in dem wässrigen Disper-

- 15 Als zur Salzbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen werden bevorzugt mit einem tertiären Amin neutralisiert.

- 20 Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind beispielsweise Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Triphenylamin, N,N Dimethyläthanolamin, Morpholin und dergleichen.

25

- Der Gehalt an ionischen Gruppen bzw. der Neutralisationsgrad der zur Salzbildung geeigneten Gruppierungen ist ein wichtiger Parameter, über den die Größe der entstehenden vernetzten Polymermikroteilchen gesteuert werden kann.

- 30 Bei der Bereitstellung des aus den Komponenten (A) und (B) zusammengesetzten Gemisches ist darauf zu achten, daß es vor der Dispergierung der Mischung in dem wässrigen Dispergiermedium zu keinerlei Vorvernetzungsreaktionen
- 35 zwischen den Komponenten (A) und (B) kommt.

1 Die Komponente (A) besteht aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen.

5 Beispiele geeigneter Polyesterpolyole sind insbesondere die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden.

- 10 Zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Polyole sind z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butan-
diol-1,3 und -1,4, die isomeren Pentandiole, Hexandiole oder Oktandiole, wie z.B. 2-Ethylhexandiol-1,3, Trimethylolpropan, Glycerin, Bishydroxymethylcyclohexan, Erythrit,
15 Mesoerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit, Hexantriol, (Poly-)Pentaerythritol usw.

Die zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Polycarbonsäuren bestehen in erster Linie aus niedermole-

- 20 kularen Polycarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2-18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Di- und Tricarbonsäuren werden bevorzugt eingesetzt.

- 25 Geeignete Säuren sind beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlor-
30 phthalsäure und Trimellithsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, eingesetzt werden.

35 Es können auch Polyesterpolyole als Komponente (A) eingesetzt werden, die durch Polymerisation von Laktonen hergestellt worden sind.

Besonders gute Resultate sind mit Polyesterpolyolen erzielt worden, deren Moleküle im Durchschnitt je eine 5 Carboxylatgruppe und mindestens zwei, bevorzugt mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen.

Die (A) Komponente wird so ausgewählt, daß sie für sich alleine in dem wäßrigen Medium stabil 10 dispergiert werden kann. Die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau von Polyesterpolyolen (Säurezahl, Molekulargewicht ...) und deren Dispergierverhalten sind dem Durchschnittsfachmann gut bekannt und er kann mit Hilfe einiger weniger orientierender Vorversuche die zur Lösung 15 der jeweiligen Problemstellung optimale Polyesterpolyolkomponente auswählen.

20 Es ist auch möglich, den als (A) Komponente eingesetzten Polyesterpolyolen noch weitere Verbindungen zuzusetzen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß die aus den Komponenten gebildete Mischung in dem wäßrigen Medium 25 stabil dispergierbar bleibt und daß die aus dieser Dispersion gebildeten vernetzten Polymermikroteilchen die gewünschte Größe aufweisen.

Als Beispiele für Verbindungen, die zu den die Komponente 30 (A) bildenden Polyesterpolyolen zugesetzt werden können, seien die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyetherpolyole genannt.

1 Als Komponente (B) kommen im Prinzip alle Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Verbindungen in Frage. Als Beispiele seien genannt: Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethyl-5nat, Ethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 10 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.

Es ist auch möglich, isocyanatgruppenhaltige Präpolymere als Polyisocyanatkomponenten einzusetzen.

20 Beispiele für geeignete Präpolymere sind Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten, Polyether- und/oder Polyesterpolyolen sowie gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerern.

25 Bei der vorliegenden Erfindung werden die Polyisocyanatkomponenten bevorzugt eingesetzt, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind.

Polyisocyanatverbindungen, die an aromatische Gruppen gebundene Isocyanatgruppen enthalten, sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber Wasser nur in Ausnahmefällen (z. B. als Teilkomponente der Komponente (B)) einsetzbar.

- 1 Durch das Molverhältnis der Komponenten (A) und (B) und die Anzahl der in den Komponenten (A) und (B) enthaltenen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen bzw. Isocyanatgruppen sowie die zur Herstellung der vernetzten Polymermikroteilchen gewählten Reaktionsbedingungen kann die Vernetzungsdichte der entstehenden Polymermikroteilchen beeinflußt werden.
- 5

10

15

20

25

30

35

1

Die Vernetzungsdichte wiederum korreliert in starkem Maße mit den rheologischen Eigenschaften der entstehenden Dispersionen.

5

So kann z.B. eine Abnahme des Vernetzungsgrades zu einem stärkeren Quellvermögen der Polymermikrogelteilchen und daraus resultierend zu einer Steigerung des pseudo-plastischen Fließverhaltens der gebildeten Dispersionen führen.

10

Das Quellverhalten der Polymermikrogelteilchen kann auch über die chemische Natur der Komponenten (A) bzw. (B) gesteuert werden (Einbau von mehr oder weniger hydrophilen Molekülsegmenten; Einbau von mehr oder weniger starren Molekülteilen).

15 20

Besonders bevorzugte Gemische aus den Komponenten (A) und (B) bestehen aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylgruppe und mindestens drei Hydroxylgruppen tragen und Triisocyanatverbindungen, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind.

25

Das aus den Komponenten (A) und (B) bestehende Gemisch kann in Substanz in dem wäßrigen Dispergiermedium dispergiert werden.

30 35

Es ist jedoch vorteilhafter, die Komponenten (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren, gegenüber Isocyanatgruppen inerten, vorzugsweise unter 100°C siedenden organischen Lösungsmittel zu lösen bzw. zu dispergieren und dann diese Lösung oder Dispersion in dem wäßrigen Dispergiermedium zu dispergieren.

1 Als Lösungs- bzw. Dispergiermittel für das aus den Komponenten (A) und (B) bestehende Gemisch sind prinzipiell alle mit Wasser mischbaren und gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel verwendbar.

5

Vorteilhafterweise werden organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 100°C verwendet. Besonders gute Resultate können mit Aceton und Methylethylketon erhalten werden.

10

Das wäßrige Dispergiermedium, in dem die Mischung aus (A) und (B) dispergiert wird, besteht aus Wasser, das auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann. Als Beispiele für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B. N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglycol, Ethylenglykoldibutyl-ether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethyl-ether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

Nach Überführung des aus (A) und (B) bestehenden Gemisches in das wäßrige Dispergiermedium wird eine stabile wäßrige Dispersion erhalten, die aus Teilchen besteht, deren Größe durch gezielte Variation der oben diskutierten Parameter beeinflußbar ist. Anschließend wird die so erhaltene Dispersion so hoch erhitzt, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.

- 1 Das zur Dispergierung bzw. Lösung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches verwendet organische Lösungsmittel kann vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur
- 5 Bildung von vernetzten Polymermikrogelteilchen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, gegebenenfalls im Vakuum abdestilliert werden; es ist aber auch möglich, das organische Lösungsmittel im Laufe der Vernetzungsreaktion abzudestillieren.
- 10 Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung bestehen darin, daß die oben näher erläuterten Dispersio-
nen hergestellt worden sind, indem
- 15 (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei
- die Komponente (A) aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei, bevorzugt mehr als zwei Hydro-
xylgruppen tragen und
 - die Komponente (B) aus Polyisocyanatverbindungen,
die bevorzugt mehr als zwei an (cyclo)aliphatische Reste gebundene Isocyanatgruppen enthalten,
- 20
- 25 besteht und wobei die Komponenten (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber

1 Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Aceton und/oder Methylethylketon, gelöst oder dispergiert worden ist, und
5 (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden sind,
wobei das zur Lösung bzw. Dispergierung des aus den 10 Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches benutzte Lösungsmittel entweder vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung der vernetzten Mikroteilchen notwendigen Reaktions-temperatur oder bei einer Temperatur, die mindestens 15 so hoch wie die zur Bildung der vernetzten Teilchen notwendigen Reaktionstemperatur ist, abdestilliert worden ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Beschich- 20 tungs zusammensetzungen, die neben den erfindungsgemäßigen Dispersionen noch weiteres film bildendes Material, gegebe-nfalls Pigmente und weitere übliche Additive enthalten können und die sich vorzugsweise zur Herstellung von Basisschichten mehrschichtiger, schützender und/oder 25 dekorativer Überzüge eignen.

Ganz besonders bevorzugte Beschichtungszusammensetzungen werden erhalten, wenn die erfindungsgemäßigen Dispersionen in die in der Deutschen Patentanmeldung DE-3545618 offen-barten Beschichtungszusammensetzungen inkorporiert werden. 30

Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden bevorzugt in Verfahren zur Herstellung von mehr-schichtigen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet, bei welchen
35 (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird,

1

- (2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Substratoberfläche gebildet wird,
- 5 (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

10

Als Deckschichtzusammensetzungen sind grundsätzlich alle bekannten nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventionelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

15

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage, es können aber auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate wie z.B. Holz, Kunststoffe usw. unter Verwendung der erfundungsgemäß Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

20

25 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

30

Beispiel 1:

Herstellung des Polyesterpolyols

Aus Hexandiol 1,6, Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid (3:1:1) wird ein Polyester hergestellt mit einer SZ von 43 und einem OH-Äquivalentgewicht von 433. Dieser Polyester wird 80%ig in Methylethyleketon gelöst.

35

n

- 1 Herstellung des Isocyanates in
 333 g Isophorondiisocyanat werden 200 g Methylethylketon gelöst und 0,5 g Dibutylzinnndilaurat zugegeben. Dann werden portionsweise 67 g Trimethylolpropan so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 70°C steigt. Nach 4 h beträgt der NCO-Gehalt 10 %.

Herstellung einer Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen

- 10 500 g der Polyesterlösung und 370 g des Isocyanates werden in einem Vierhalskolben unter Rühren und unter Zugabe von zusätzlichen 100 g Methylethylketon gemischt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 16,7 g Dimethylethanolamin in 710 g Wasser gegeben (Neutralisationsgrad 61 %). Es entsteht eine milchig-weiße Dispersion. Jetzt wird die Dispersion unter Rühren auf 90°C erhitzt und ca. 3 h bei 90-95°C gehalten. Dabei destilliert das Methylethylketon ab und man erhält eine wäßrige 45%ige koagulatfreie Dispersion vernetzter Teilchen.

20

Beweis:

- Zu 1 ml dieser Dispersion werden wieder 5 ml THF gegeben. Es entsteht eine weiß-bläuliche schimmernde Dispersion, die auch durch Zugabe von Dimethylformamid nicht in Lösung geht.

30

35

1 Beispiel 2:

Herstellung des Polyesterpolyols

381 Teile Hexandiol-1,6 und 179 Teile Isophthalsäure werden
5 in einen 4-Hals-Kolben, der mit Rührer, Thermometer, Gas-
einleitungsrohr und einer Füllkörperkolonne ausgerüstet
ist, eingewogen und unter Rühren und Einleiten eines schwa-
chen Stickstoffstroms so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopf-
temperatur 100°C und die Reaktionstemperatur 220°C nicht
10 überschreitet. Wenn die Säurezahl unter 10 gefallen ist,
wird auf 150°C abgekühlt, und es werden 206 Teile Trimellith-
säureanhydrid zugegeben. Danach wird wieder so aufgeheizt,
daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C und die Reaktionstempe-
ratur 170°C nicht überschreitet. Sobald eine Säurezahl
15 von 45 erreicht worden ist, wird abgekühlt und mit 233
Teilen Methylethylketon verdünnt. Die erhaltene Lösung
hat einen Festkörpergehalt von 75 Gew.-%.

Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen
20 (Dispersion I)

In einem zylindrischen Doppelmantel-Glasreaktor, ausgerüstet
mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß,
werden 866 Teile der in Beispiel 2 hergestellten Polyester-
polyollösung eingewogen und mit 100 Teilen Methylethylketon
25 verdünnt. Dann werden 480 Teile des in Beispiel 1 hergestell-
ten Isocyanats zugegeben. Die Mischung wird gerührt, und
nach 20 Minuten wird bei Raumtemperatur innerhalb von
30 Minuten eine Mischung aus 32 Teilen Dimethylethanolamin
und 1162 Teilen deionisiertem Wasser zugegeben. Es entsteht
eine feinteilige Dispersion. Anschließend wird die Tempera-
tur langsam auf 90°C erhöht und der Rückflußkühler durch
eine Destillationsbrücke ersetzt, damit das Methylethylketon
abdestillieren kann. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden
30 bei 90°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur
abgekühlt. Die erhaltene Dispersion weist eine mittlere
Teilchengröße von 113 nm, einen Festkörpergehalt von 46 %
35 und einen pH-Wert von 6,75 auf.

Zur Bestimmung des Anteils an unlöslichen, d.h. vernetzten Teilchen werden etwa 1 g der Dispersion mit 40 ml Tetrahydrofuran vermischt und 24 Stunden lang stehengelassen. Anschließend wird die Probe 30 min lang bei 21.000 U/min zentrifugiert. Zur Bestimmung der löslichen Anteile wird das Serum 2 h bei 130°C getrocknet und der zurückbleibende Rückstand ausgewogen. Zur Bestimmung des unlöslichen, d.h. vernetzten Anteils, wird das Zentrifugat 2 h bei 130°C getrocknet und ausgewogen.

Für die Dispersion I werden 59,3 Gew.-% unlösliche Anteile bestimmt.

Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen (Dispersion II)

In einem zylindrischen Doppelmantel-Glasreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß, werden 866 Teile der in Beispiel 2 hergestellten Polyester-polyollösung eingewogen und mit 600 Teilen des in Beispiel 1 hergestellten Polyisocyanats versetzt. Das Gemisch wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend wird in einem Zeitraum von 30 min eine Mischung aus 32 Teilen Dimethylethanolamin und 1260 Teilen Wasser zugefügt. Es entsteht eine feinteilige Dispersion. Nun wird der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und die Temperatur langsam auf 90°C erhöht. Nach etwa 1 h ist das Methylethylketon abdestilliert, und das Reaktionsgemisch hat eine Temperatur von 90°C. Die Reaktionstemperatur von 90°C wird noch weitere 3 h aufrecht erhalten, und schließlich wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltene Dispersion weist einen Festkörpergehalt von 47 %, einen pH-Wert von 6,75, einen Anteil an unlöslichen Teilchen von 59,6 % und eine mittlere Teilchengröße von 91 nm auf.

1 Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen
(Dispersion III)

In einem zylindrischen Doppelmantel-Glasreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß, werden 1154 Teile der in Beispiel 2 hergestellten Polyesterpolyollösung eingewogen und mit 222 Teilen Isophorondiisocyanat versetzt. Dann wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend wird innerhalb von 30 min eine Mischung aus 41,5 Teilen Dimethylethanolamin und 1657 Teilen Wasser zugesetzt. Es entsteht eine feinteilige Dispersion. Dann wird der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und die Temperatur der Dispersion auf 90°C erhöht. Dabei destilliert das Methylethylketon ab. Sobald die Dispersion eine Temperatur von 90°C erreicht hat, wird sie noch 3 h bei dieser Temperatur gehalten und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Dispersion weist einen Festkörpergehalt von 40 %, einen pH-Wert von 6,85 und eine mittlere Teilchengröße von 83 nm auf. Der Anteil an vernetzten Teilchen beträgt 27,6 Gew.-%.

20
15
20
25
30

Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen
(Dispersion IV)

Die Dispersion IV wird in derselben Weise hergestellt wie die Dispersion III, nur werden anstelle von 222 Teilen Isophorondiisocyanat 266 Teile Isophorondiisocyanat eingesetzt. Die so erhaltene Dispersion weist einen Festkörpergehalt von 42 Gew.-%, einen pH-Wert von 6,95 und eine mittlere Teilchengröße von 95 nm auf. Der Anteil an vernetzten Teilchen beträgt 29,7 Gew.-%.

1 Beispiel 3:

Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen in Basisbeschichtungszusammensetzungen für Zweischicht-Metalleffektlackierungen des Basecoat/Clearcoat-Typs

5

Herstellung von Basisbeschichtungszusammensetzungen

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen werden nach allgemein bekannten Methoden vier unterschiedliche

10 Basisbeschichtungszusammensetzungen hergestellt. Die Zusammensetzungen der Basisbeschichtungszusammensetzungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	1	2	3	4
15	Dispersion I	19	-	-
	Dispersion II	-	19	-
	Dispersion III	-	-	22
	Dispersion IV	-	-	21
20	Verdickungsmittel ¹⁾	25	25	25
	Melaminharz ²⁾	2	2	2
	Polyesterharz ³⁾	5	5	5
	Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser)	0,7	0,7	0,7
	Aluminiumpigment ⁴⁾	5	5	5
25	Butylglykol	5	5	5
	Wasser	38,3	38,3	35,3
				36,3

1) Als Verdickungsmittel wurde eine handelsübliche Na-Mg-Li-Silikatpaste (3%ig in Wasser) eingesetzt

30 2) Handelsübliches mit Methanol verethertes Melamin-Formaldehydharz (70%ig in Wasser)

3) Herstellung des Polyesterharzes:

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausgestattet ist, werden 35 832 Teile Neopentylglykol eingewogen und zum Schmelzen gebracht. Dann werden 664 Teile Isophthalsäure zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird unter Rühren so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C und die Reaktions-

1 temperatur 220°C nicht übersteigt. Nach Erreichen einer Säurezahl von 8,5 wird auf 180°C abgekühlt, und es werden 384 Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Danach wird weiter verestert, bis eine Säurezahl von 5 39 erreicht wird. Schließlich wird mit 425 Teilen Butylglykol verdünnt.

4) Handelsübliche Al-Pigmentpaste. (65%ig in Wasser, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 10 μ m).

10 Mit den oben beschriebenen Basislacken wurden Zweischicht-Metalleffektlackierungen nach dem üblichen Naß-in-naß-Verfahren hergestellt. Die Lackierungen zeigten einen ausgezeichneten Metalleffekt und einen sehr guten Klarlackstand.

15

20

25

30

35

1
Patentansprüche:

1. Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen
in wäßrigen Medien,
5 dadurch gekennzeichnet, daß
die Dispersionen hergestellt worden sind, indem
(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in
einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist,
10 wobei
 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren
mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden
Polyesterpolyol(en) und
 - die Komponente (B) aus einer oder mehreren
Polyisocyanatverbindungen)
15 bestehet und wobei die Komponente (A)
über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion
ausreichende Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt
Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein
20 Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als
2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanatgruppen pro Mole-
kül enthält
und
25 (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch
erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und
(B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt
worden sind.
2. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen vernetzter
30 Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Dispersionen hergestellt werden, indem
(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in
einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei
35
 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren
mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden
Polyesterpolyol(en) und

1

- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen(en)

5

besteht und wobei die Komponente (A)

Über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als

10

2 Hydroxyl- bzw. Isocyanatgruppen pro Molekül enthält

und

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B)

15

zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.

20

3. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2

dadurch gekennzeichnet, daß

als Komponente (A) ein Polyesterpolyol eingesetzt

25

worden ist bzw. wird, dessen Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen.

4. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1

30

bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß

als Komponente (B) Polyisocyanatverbindungen eingesetzt worden sind bzw. werden, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind.

- 1 5. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in Form einer Lösung bzw. Dispersion in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber Isocyanatgruppen inerten organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, bevorzugt Methylethylketon, in dem wäßrigen Medium dispergiert worden ist bzw. wird.
- 5 10 6. Dispersionen oder Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, abdestilliert worden ist bzw. wird.
- 15 7. Dispersionen oder Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur abdestilliert worden ist bzw. wird, die mindestens so hoch wie die zur Bildung von vernetzten Polymermikroteilchen notwendige Reaktionstemperatur ist.
- 20 25 8. Beschichtungszusammensetzung, bestehend aus einer Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen in einem wäßrigen Medium, die neben den Polymermikroteilchen auch noch weiteres filmbildendes Material,
- 30

1

Pigmente und weitere übliche Additive enthalten kann und sich vorzugsweise zur Herstellung von Basis-
schichten mehrschichtiger, schützender und/oder
dekorativer Überzüge eignet
dadurch gekennzeichnet, daß
die Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen
in einem wäßrigen Medium hergestellt worden ist,
indem

10

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B)
in einem wäßrigen Medium dispergiert worden
ist, wobei

- die Komponente (A) aus einem oder mehreren
mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden
Polyesterpolyolen)

15

und

- die Komponente (B) aus einer oder mehreren
Polyisocyanatverbindungen)

20

besteht und wobei die Komponente (A)
über eine zur Bildung einer stabilen Dis-
persion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen,
bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenig-
stens ein Teil der Komponenten (A) und/oder
(B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanat-
gruppen pro Molekül enthält
und

30

(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so
hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten
(A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen
umgesetzt worden sind.

35

9. Verwendung der Dispersionen nach einem der Ansprüche
1 bis 8 in Beschichtungszusammensetzungen.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE							
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)				
A	US-A-4 083 831 (SANTOSUSSO) * Spalte 3, Zeile 11 - Spalte 5, Zeile 62; Ansprüche 1,5 *	1	C 08 G 18/08 C 08 G 18/42 C 08 G 18/75 C 09 D 3/72				
A	DE-A-2 538 484 (VEBA) * Seite 2, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 8; Anspruch 1 *	1, 4, 6 9					
A	EP-A-0 157 291 (BAYER) * Seite 4, Zeile 12 - Seite 9, Zeile 21; Ansprüche 1-3 *	1-9					
A	EP-A-0 103 174 (BASF) * Seite 2, Zeile 32 - Seite 8, Zeile 17 *	1-9					
A	US-A-4 203 883 (HANGAUER) * Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 11, Zeile 14 *	1-9	C 08 G C 08 J				
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">C 08 G C 08 J</td> </tr> </table>				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)		C 08 G C 08 J	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)							
C 08 G C 08 J							
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenort DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 27-04-1987</td> <td>Prüfer BOURGONJE A.F.</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 27-04-1987	Prüfer BOURGONJE A.F.	
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 27-04-1987	Prüfer BOURGONJE A.F.					

